

Synthese und Anwendung von kompartibilisierten molekularen Polymerbürsten

Théophile Pelras,^[a,b,±] Clare S. Mahon,^[a,c±] and Markus Müllner*^[a,b]

Zusammenfassung: Polymerwissenschaften haben in kürzester Zeit die Entwicklung von hochpräzisen Architekturen synthetischer Makromoleküle mit hoher Komplexität ermöglicht. Neben den Vorzügen von Polymeren bezüglich der Kontrolle über deren Zusammensetzung und Einheitlichkeit, erhöht der Einbau von Kompartibilisierungen in polymere Strukturen deren Funktionalität über die der einzelnen Bausteine hinaus. Hierdurch ergibt sich ein immenses Potential für die Herstellung von maßgeschneiderten Nanomaterialien. In diesem Review diskutieren wir Syntheserouten zur Herstellung von komplexen Molekularbürsten mit wohldefinierten chemischen Kompartimenten. Hierbei wollen wir außerdem deren Potential für die Entwicklung von hochentwickelten Materialien und Anwendung im Bereich der Nanofabrikationen von optischen und anderen Funktionsmaterialien hervorheben.

1. Einleitung

Kompartibilisierung, eine häufig anzutreffende Eigenschaft lebender Systeme, hat Forscher seit jeher inspiriert die Komplexität selbstorganisierender Strukturen in der Natur nachzuempfinden. Polymere modernster Technologien haben sich in Bezug auf Funktionalität und Anwendbarkeit von gewöhnlichen Kunststoffen klar abgegrenzt, und sind daher in der Lage als maßgeschneiderte Bausteine für selbstorganisierende und wohldefinierte weiche Materie zu fungieren.^[1] Solche Fortschritte konnten hauptsächlich durch die bahnbrechenden Erfolge der synthetischen Polymerchemie erzielt werden, welche Forschern außergewöhnliche Werkzeuge zur Verfügung stellten, um die Zusammensetzung und Architektur von Polymeren in bisher nicht gekannter Präzision einzustellen. Diese Entwicklungen öffneten zudem neue Möglichkeiten komplexe – jedoch einheitliche – Bausteine zu realisieren, was wiederum zu einer Verständnisverbesserung der Selbstassemblierung weicher Materie und deren supramolekularen Verhalten ermöglichte. Die hochentwickelte Selbstassemblierung von Polymeren ist inzwischen auf einem Niveau angelangt, auf dem sich Multiblockcopolymeren zur Herstellung von flickenartigen oder kompartibilisierten Nanopartikeln eignen. Diese können anschließend weiter zu hochgeordneter Materie co-assemblieren.^[2] In diesem Review beschreibt der Ausdruck ‚kompartibilisierter Partikel‘ einen Nanopartikel, der aus mindestens zwei definierten und chemisch unterschiedlichen Kompartimenten besteht, im einfachsten Falle ein Janus- oder ein Kern-Schale Partikel.

Die Herstellung von kompartibilisierten Nanopartikeln über die Selbstassemblierung von Blockcopolymeren profitierte bereits von Verbesserungen der Polymerisationskontrolle und dem damit verbundenen Präzisionszugriff auf Monomersequenz, Polymerzusammensetzung, Molekulargewicht und Polydispersität. Der Bereich von Multikompartiment Polymerpartikeln wurde kürzlich bereits in verschiedenen Review Artikeln zusammengefasst.^[3] Bemerkenswerte Fortschritte von Synthesemethoden eröffneten hierbei neue Wege zu kompartibilisierten Nanopartikeln weicher Materie und Bausteinen für Selbstassemblierungsprozesse, indem die Polymerarchitektur genaustens kontrolliert wurde. Neben den inzwischen etablierten Mikroarm Sternpolymeren^[4] werden gepropfte Architekturen als vielversprechende Kandidaten betrachtet, nämlich molekulare Polymerbürsten.^[5] Der synthetische Aufbau von

sogenannten Molekularbürsten ermöglicht eine direkte Kompartibilisierung durch orthogonale Syntheseprotokolle, wodurch kovalent fixierte und einheitliche Bausteine für die Anwendung supramolekularer Selbstassemblierung generiert werden können. In diesem Review möchten wir speziell auf blockartige Molekularbürsten eingehen, welche eine aufstrebende Klasse an Nanomaterialien mit definierten chemischen Kompartimenten darstellt. Wir diskutieren zielführende Strategien, die eine praktikable Kontrolle über die Architektur bieten, und stellen eine Verbindung zwischen den einzigartigen Eigenschaften von Molekularbürsten mit aktuellen und zukünftigen Anwendungsbereichen her.

[a] T. Pelras, Dr C.S. Mahon, Dr M. Müllner
Key Centre for Polymers and Colloids
School of Chemistry
The University of Sydney
Sydney 2006 NSW (Australia)
E-mail: markus.muellner@sydney.edu.au

[b] T. Pelras, Dr M. Müllner
The University of Sydney Nano Institute (Sydney Nano)
Sydney 2006, NSW (Australia)

[c] Dr C.S. Mahon
Department of Chemistry
University of York,
Heslington, York, YO10 5DD, UK

[±] Diese Autoren haben gleichviel beigetragen.

In der Supporting Information finden Sie eine tabellierte Auslistung von kompartibilisierten Molekularbürsten und ihren Anwendungen und Eigenschaften.

2. Molekulare Polymerbürsten

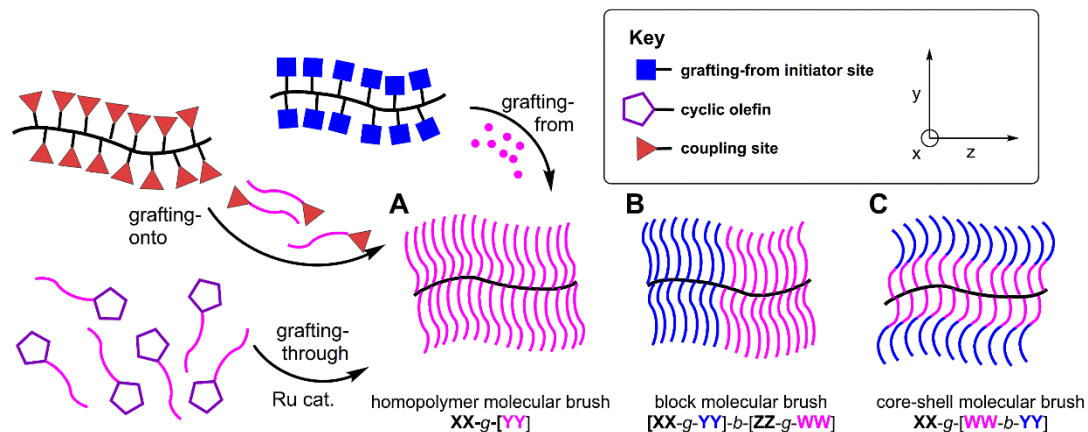


Abb. 1. Die Herstellung von Molekularbürsten anhand verschiedener Ansätze. Die ‚grafting-through‘ Methode baut auf der Polymerisation von (Meth)acrylaten oder cyclischen Olefin basierten Monomeren auf; unter der Verwendung von kontrollierten Polymerisationsarten wie z.B. RAFT, ATRP und ROMP. Um ein Aufpfropfen durchzuführen wird ein funktionales Rückgrates benötigt, welches Ankerpunkte trägt, und Seitenketten mit entgegengesetzter Funktionalität zu den Ankergruppen; das Zusammensetzen durch Klickchemie stellt den letzten Schritt der Herstellung dar. Die ‚grafting-from‘ Methode verwendet ein Polymerrückgrat mit vielen Funktionalitäten um eine kontrollierte Polymerisation für die Erzeugung von polymeren Seitenketten zu ermöglichen, z.B. Initiierungsgruppen für ATRP, ROP oder Funktionalitäten für die RAFT bzw. Nitroxid medierte Polymerisation. Beispiele für Molekularbürstenarchitekturen (A) Homopolymer Molekularbürsten (B) Blockartige oder Janus-Molekularbürsten und (C) Kern-Schale Molekularbürsten.

Eine Molekularbürste, eine zylindrische Polymerbürste oder Polymer-Flaschenbürste genannt, besteht primär aus einem Polymerrückgrat (hier definiert als die z-Achse), und sog. Sekundärketten, welche an das Rückgrat angepfropft sind und dadurch in Richtung der xy-Achsen herausragen (**Abbildung 1A**). Die sterische Abstoßung zwischen den benachbarten herausstehenden Ketten führt zu einer Versteifung der Struktur, welche in einer stäbchenförmigen Architektur resultiert. Diese wiederum verleiht der Molekularbürste ihre ungewöhnlichen Materialeigenschaften.^[5] Die Einzigartigkeit von Bürstenarchitekturen und den damit verknüpften Eigenschaften wurden ausführlich in anderen Reviews aufgezeigt.^[7] Molekularbürsten in Lösung weisen keine Verknäuelung der Ketten auf, was im Gegensatz zu linearen Polymeren in Lösung steht.^[8] Hierdurch verhalten sich Molekularbürsten wie separierte Makromoleküle^[9] und sind fähig im Festkörper flüssigkristallines Verhalten zu zeigen.^[10] Das Nicht-Auftreten von Verknäuelung verringert die energetische Barriere zur Reorganisation beträchtlich, wodurch Molekularbürsten als Bausteine komplexer Architekturen dienen können. Generell sind Molekularbürsten für das Design von kompartibilisierten Materialien bestens geeignet, wobei die Kompartibilisierung entlang der z-Achse des Polymers vorliegen kann (**Abbildung 1B**). Dies führt zu Blockcopolymer- bzw. blockartigen Bürsten^[11] oder im Falle einer Kompartibilisierung in xy-Richtung zu Kern-Schale Bürsten (**Abbildung 1c**).^[12] Molekularbürsten können ebenfalls als supramolekulare Bausteine für die Herstellung von kompartibilisierten Nanostrukturen dienen.^[13]

2.1.2.1 Synthesewege zu Molekularbürsten

Eine Vielzahl an Review Artikeln haben die einzigartigen Eigenschaften von Molekularbürsten bzw. deren Synthesestrategien erläutert. Aus diesem Grund zeigen wir nur eine kurze Übersicht über diese Thematik.^[5,6,14] Die Synthesewege können anhand ihres Ansatzes des Anbringens von Seitenketten an das Rückgrat kategorisiert werden, nämlich ‚grafting-through‘, ‚grafting-onto‘ oder ‚grafting-from‘ (**Abbildung 2**).

Der ‚grafting-through‘ Ansatz beinhaltet die Homo- oder Copolymerisation von Makromonomeren, wodurch Strukturen mit hoher Pfropfdichte generiert werden und eine vollständige Charakterisierung der Seitenketten vor deren Einbau in das Polymerbürstenrückgrat erlaubt (**Abbildung 2A**). Der stetig steigende sterische Anspruch der Struktur begrenzt jedoch die Länge des sich bildenden Makromoleküls, wodurch oftmals zurückbleibende hochmolekulare Seitenkettenfragmente die Aufreinigung der Bürsten in dieser Syntheseroute erschweren.

Die ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) ermöglicht eine praktikable Herstellung von Multiblockpolymeren definierter Länge, wodurch beachtlich niedrige Dispersitäten von ABA^[13b] und ABC^[15] Triblockbürsten erreicht werden konnten. Die Orthogonalität der ROMP und radikalinitiiert Polymerisationsmethoden erlaubt die Synthese von Norbornyl Makromonomeren mit hohem Präzisionsgrad. Solche Makromomere (d.h. Polymere mit polymerisierbarer Endgruppe) können aus Multiblocken bestehen und sind evtl. durch sequenzierte Polymerisationsschritte hergestellt worden. Derartige Methoden erlauben eine Kompartibilisierung der Struktur in sowohl xy- als auch in z-Richtung.

Wooley und Mitarbeiter konnten die Vielseitigkeit von Norbornyl-tragenden Trithiocarbonaten als Kettentransfer Agentien bei der Synthese von Polystyrol (PS),^[16] Poly(tert-Butylacrylat) (PtBA),^[16] Polyhydroxystyrol,^[17] Polylactid (PLA),^[18] und fluorierten Polymeren mit exzellenter Kontrolle über die Dispersität zeigen.^[17,19] Sequentielle ROMP solcher Makromonomere unter der Verwendung von

Grubbs Katalysatoren der zweiten Generation lieferte eine Kompartibilisierung von Molekularbürsten mit verschiedenen Morphologien, auch ‚Hantel‘-förmige Architektur genannt. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) und Ringöffnungspolymerisation (ROP) können ebenfalls für die Synthese von Norbornyl Makromonomeren herangezogen werden, ohne eine ROMP zu initiieren. Die Einführung von Hydroxy-Funktionalitäten in die Norbornyl-Einheit erlaubt eine ROP cyclischer Monomere, z.B. *L*-Lactid,^[20] wohingegen

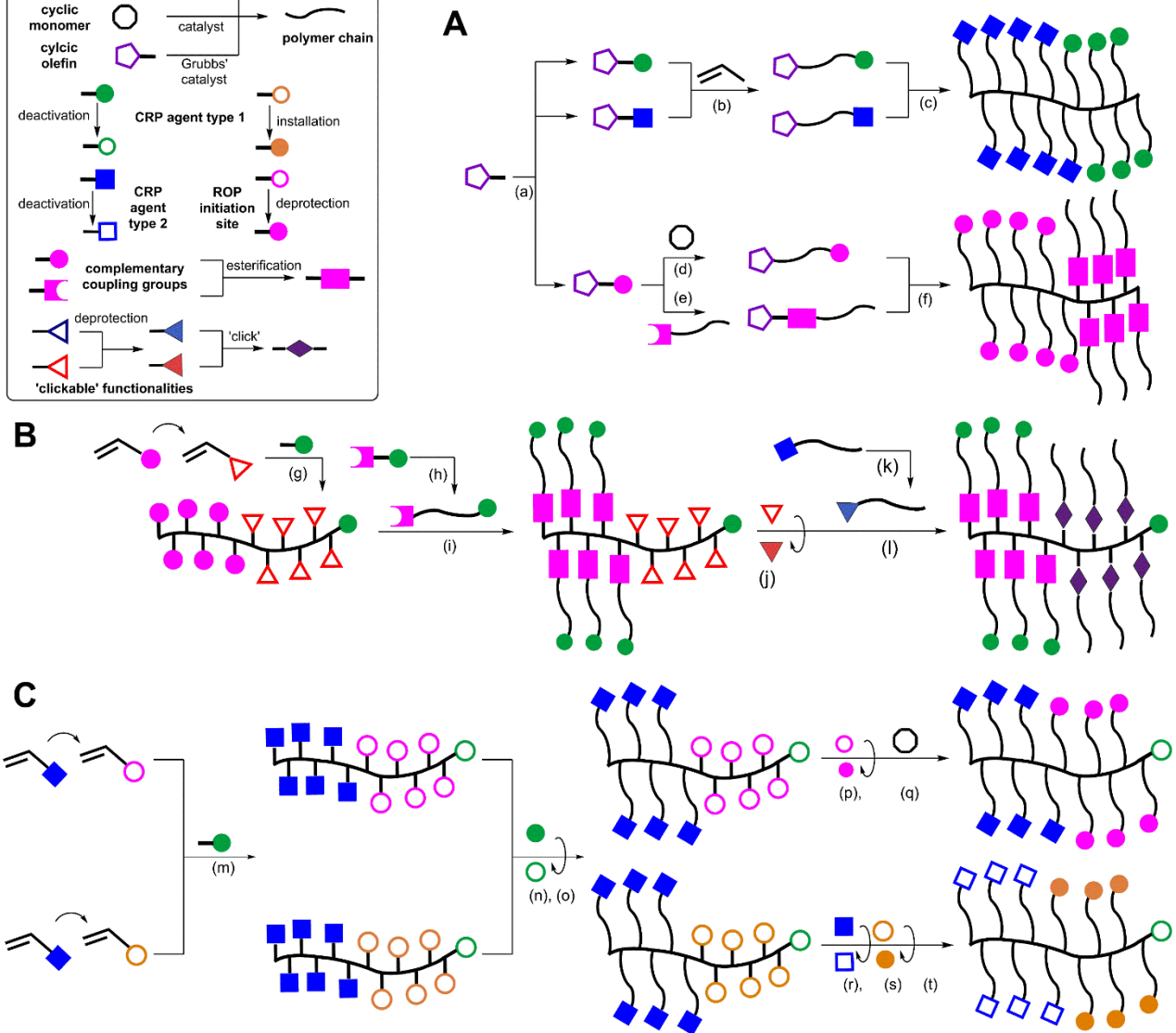
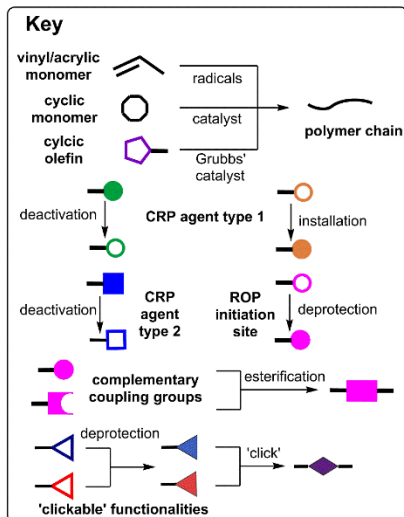


Abb. 2. (A) Der sequentielle Aufbau von kompartibilisierten blockartigen Bürsten durch die ‚grafting-through‘ Methode. (a) Ein cyclisches Olefin ist insoweit modifiziert, dass es Gruppen zum Medieren einer kontrollierten radikalischen Polymerisation (CRP) oder alternativ Hydroxy-Funktionalitäten trägt. (b) Die CRP-Olefine werden für die Herstellung von Makromonomeren verwendet die (c) sequentiell zu blockartigen Bürsten reagieren können. Alternativ können die Hydroxy-Funktionalitäten als (d) ROP initierende Stelle oder (e) für das Koppeln mit Polymerketten vor (f) einer sequentiellen Polymerisation hin zu blockartigen Bürsten verwendet werden. (B) Der sequentielle Aufbau einer kompartibilisierten blockartigen Bürste durch die ‚grafting-onto‘ Methode. (g) Ein Diblockcopolymer Rückgrat wird durch sequentielle CRP hergestellt. (h) CRP wird ebenfalls für die Synthese der Seitenkette verwendet, die Gruppen tragen, welche (i) den ersten Konjugationsschritt ermöglichen. (j) Die Funktionalitäten in der Seitenkette werden entschützt, während (k) neue Seitenketten mit ‚Click‘-fähigen Funktionalitäten erzeugt und (l) umgehend an das Rückgrat der Bürste gekoppelt werden. Hierbei entstehen Diblockmolekularbürsten. (C) Der sequentielle Aufbau von kompartibilisierten blockartigen Bürsten durch die ‚grafting-from‘ Methode. (m) Das Rückgrat eines Diblockcopolymers wird durch sequentielle CRP hergestellt. (n) Die CRP medierende Endgruppe wird entfernt und (o) eine weitere CRP wird initiiert um den ersten ‚grafting-from‘ Schritt zu ermöglichen. (p) Die Schutzgruppe wird von der ROP initierenden Funktion entfernt und (q) der letzte Aufpfropfschritt durchgeführt. (r) Die CRP medierende Gruppe am Ende der Seitenkette wird alternativ entfernt, dafür (s) eine andere CRP medierende Gruppe angebracht und (t) der letzte Pfropfschritt ausgeführt.

die Einführung einer Bromidgruppe eine ATRP von z.B. Styrol^[20] und Polyethylenglykolmethacrylat^[21] ermöglicht. Norbornyl oder andere polymerisierbare Gruppen können als lineare Polymerketten für polymeranaloge Postmodifikationen eingeführt werden. Dies kann sinnvollerweise durch die Substituierung von ATRP-initierenden Halogeniden durch Azide erreicht werden, wodurch anschließend eine Kupfer-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC) mit alkinylfunktionalen Norbornenen ermöglicht wird um

Makromonomere zu erzeugen, z.B. PtBA,^[23] PS,^[24] und Poly-n-Butylacrylat.^[25] Ein häufig genutzter Ansatz zum Anbringen von Norbornyl-Einheiten auf bestehende Polymerketten ist die Veresterung, welche von Matsen, Hillmyer, Bates und Mitarbeitern für die Herstellung von Diblockmolekularbürsten aus ataktischem Polypropylen und PS verwendet wurde.^[26] Der ‚grafting-through‘ Ansatz ermöglichte die zielstrebige Synthese einer Bibliothek von Molekularbürsten mit alternierenden Blocklängen, welche für die Bestätigung einer quantitativ konsistenten Feldtheorie für den Zustand der Schmelze von Diblockbürsten diente.

Der ‚grafting-onto‘ Ansatz beschreibt das Anbringen von polymeren Seitenketten mit funktionellen Gruppen an ein zuvor hergestelltes Polymerrückgrat mit entsprechend komplementären funktionalen Gruppen (**Abbildung 2B**). Diese Strategie erlaubt sowohl die separate Herstellung als auch die Charakterisierung des Polymerrückgrates auf der einen Seite sowie der aufzupropfenden Seitenkette auf der anderen Seite. Dadurch können wohldefinierte Architekturen erzeugt werden, obwohl der Erfolg dieser Herangehensweise durch kinetische und thermodynamische Faktoren begrenzt sein kann. Mit steigender Pfropfdichte und der damit verbundenen sterischen Hinderung entlang des Rückgrates kann das Anbringen weiterer Ketten behindert sein. Außerdem ist dieser Vorgang bereits entropisch ungünstig, da Zufallsknäuel in eine mehr gestreckten Konformation gezwungen werden und damit die Ordnung im System erhöht wird. Ein unvollständiges Koppeln der Seitenketten kann aufgrund deren Verbleibes im Reaktionsgemisch zusätzlich die Aufreinigung in einem solchen Ansatz erschweren.

Der grafting-onto Ansatz wird selten angewandt, jedoch konnten Deffieux und Mitarbeiter auf elegante Weise die Synthese von Molekularbürsten mithilfe dieser Methode zeigen. Polychlorethylvinylether (PCEVE) Rückgrate können eine effektive zweistufige Konjugation mit anionisch polymerisierten („lebenden“) PS Ketten durch nukleophile Substitution eingehen, wodurch zufällige Copolymerbürsten mit Dispersitäten unter 1.10 erreicht werden konnten.^[27] Eine Studie derselben Gruppe zeigte die Anwendbarkeit eines grafting-onto^[28] und eines grafting-from/onto^[29] Ansatzes für die Synthese von z-kompatibilisierten Bürsten, indem analoge Kopplungsmethoden benutzt wurden. Mögliche Alternativen für das Koppeln von Seitenketten gibt es zahlreich. Ein allgemeines Beispiel, wie der grafting-onto Ansatz in zukünftigen Studien ausgereizt werden könnte um z-kompatibilisierte Polymerbürsten Nanopartikel zu erzeugen, ist in **Abbildung 2B** gezeigt.

Der ‚grafting-from‘ Ansatz setzt die Herstellung eines Polymerrückgrates voraus, welches reaktive Gruppen trägt die für das Anbringen von Seitenketten mithilfe anderer Polymerisationsarten angesteuert werden können (**Abbildung 2C**). Diese Methode erlaubt die Synthese von Bürsten mit relativ hohen Pfropfdichten unter der Verwendung von gewöhnlichen Aufreinigungsmethoden. Grafting-from Syntheserouten benötigen ggf. verschiedene Schutzungs- und Entschützungsschritte und sind daher meist mehrstufiger und aufwendiger. Der grafting-from Ansatz stellt jedoch den effizientesten Weg dar um kompatibilisierte Bürsten entlang der xy-Achse zu erzeugen (Kern-Schale und Kern-Schale Corona Bürsten).^[30]

Grafting-from Methoden wurden vielfach für die Herstellung von kompatibilisierten Nanoarchitekturen angewandt, da sie eine ausgiebige Flexibilität der Syntheseroute erlauben. ROMP wird häufig bei der Fabrikation von hochmolekularen Diblockcopolymeren verwendet, bei denen ein Block Initiierungsgruppen für ATRP enthält. Dies ermöglicht ein Aufwachsen von Styrol auf das Rückgrat zur Bildung von Seitenketten um z-kompatibilisierten Strukturen variabler molekularer Architektur zu erhalten. Rzayev und Mitarbeiter verwendeten mehrere aufeinanderfolgende Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs- (RAFT) Polymerisationsschritte um Polymerrückgrate zu erzeugen, welche Funktionalitäten für sequentielle ATRP oder ROP enthielten.^[32] Sekundäre RAFT Funktionalitäten können ebenfalls angebracht werden um diese später für Postpolymerisationsmodifikationen zu nutzen.^[33] Dies erlaubt die Herstellung von ABC Triblockmolekularbürsten mit bemerkenswert geringen Dispersitäten von 1.3.

Eine Tabelle mit den kürzlich publizierten z-kompatibilisierten Blockbürsten, inklusive der Syntheseweg und Funktionen, ist in der Supporting Information (Tabelle S1) ausgewiesen.

3. Anwendung kompatibilisierter Molekularbürsten

Die oben genannten Weiterentwicklungen synthetischer Methoden, die hauptsächlich durch die Revolution in kontrollierten Polymerisationsarten ermöglicht wurden, haben das Forschungsinteresse an Molekularbürsten seit ihrer ersten Beschreibung^[34] in den 1980er Jahren hin zu hochfunktionalen Architekturen vorangetrieben. Molekulare Copolymerbürsten wurden in der Anwendung vielfältig für Nanofabrikationen^[17a,19], in der Zellbildgebung^[35] und sogar in der Nachahmung komplexer biologischer Funktionen, z.B. als größten- bzw. ladungsselektiven molekularen Transportern, genutzt.^[36] Im folgenden Abschnitt werden die Hauptanwendungen von kompatibilisierten Molekularbürsten in Lösung, in dünnen bzw. dicken Filmen sowie an der Grenzfläche behandelt (**Abbildung 3**).

3.1. In Lösung

Molekularbürsten zeigen als Moleküle ein separiertes Verhalten der Einzelketten und zeichnen sich außerdem durch einen hohen Grad an Kontrolle über deren Synthese und den daraus resultierenden Molekulararchitekturen aus. Dies macht sie attraktiv um als Baustein im Design und zur Konstruktion von komplexen supramolekularen Strukturen in Lösung verwendet zu werden.

Wooley und Mitarbeiter^[13a] haben sequentielle RAFT Polymerisation verwendet um Norbornyl ABC Blockcopolymer (Makromonomere) herzustellen, welche, wenn sie einmal durch ROMP auspolymerisiert sind, xy-kompatibilisierte Molekularbürsten

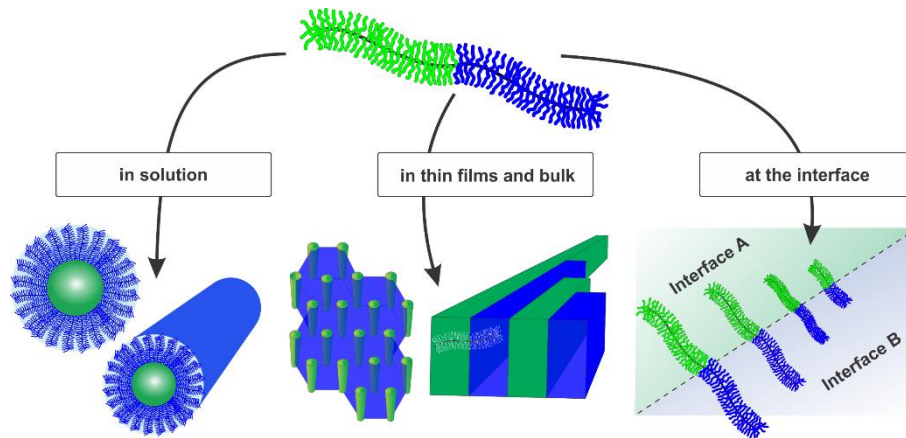


Abb. 3. Molekularbürsten können kompartibilisiert werden um einzelne Domänen mit bestimmten chemischen Eigenschaften zu erzeugen. Kompartibilisierte Nanopartikel zeigen vielversprechende Möglichkeiten für die Anwendung in der Selbstorganisation in Lösung, Dünnschichten und in der Festphase. Außerdem sind sie ebenfalls aufkommende Stabilisierungsagenden an Grenzflächen.

(Kern-Schale-Korona) erzeugen. In wässriger Lösung bilden diese durch Selbstassemblierung zylindrische Nanostrukturen (**Abbildung 4A**).

Rzayev und Huang verwendeten Kompartibilisierung um weiche Bürstentemplate zu erstellen, welche für die Herstellung von verschiedenen hohlen und offenen Polymernanoröhren benützt wurden.^[32a,36,37] Ein Beispiel ist der Kern einer Kern-Schale-Korona eines Bürstentemplates, welcher herausgelöst wurde um ein hohles Nanoröhrchen zu formen. Hierbei bestand die innere Oberfläche aus einem negativ geladenen Polyelektrolyten, während die quervernetzte Korona die Struktur stabilisierte.^[36] Das daraus resultierende amphiphile Nanoröhrchen zeigte die Fähigkeit in Abhängigkeit von Ladung und Größe selektiv Gastmoleküle einzulagern. Bemerkenswerterweise gelang eine selektive Einlagerung im Falle von zwei Dendrimern aus Polyamidoaminen, indem eines der Dendrimere mit minimalen Unterschieden der hydrodynamischen Radien von weniger als 2 nm aufgenommen wurde (**Abbildung 4B**). In ähnlich konzeptionellen Ansätzen zeigten die gleichen Autoren die Synthese von hohlen Nanokapseln mit hydrophoben Innenwänden aus xy-kompartibilisierten Molekularbürsten.^[38] Die äußere Oberfläche wurde nach der Polymerisation mit verschiedenen substituierten Oligoethylenglykolen funktionalisiert, welche eine Feinabstimmung der zellulären Aufnahme ermöglicht und damit ihr Potential in zukünftigen Anwendungen bzgl. Wirkstofflieferung belegt.

Der Einfluss von Kompartibilisierung in der Synthese von selbstassemblierten Architekturen wurde durch Arbeiten von Deffieux und Mitarbeitern gezeigt, welche in ihrer Studie z-kompartibilisierte Diblockmolekularbürsten durch sequentielles Aufpfropfen von ‚lebenden‘ PS und Polyisopropyl (iPP) Ketten auf PCEVE-verwandten Polymerrückgraten erzeugten. Durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Lichtstreuungsmethoden konnte für diese Polymer gezeigt werden, dass sie hochverzweigte Mizellare Strukturen bilden. Auf der anderen Seite formten analoge nicht-kompartibilisierte Bürsten,^[27] welche durch zufälliges Anpfropfen von PS und iPP Ketten auf den gleichen isolierten Polymerrückgraten in Lösung entstanden sind, lamellare Strukturen in der Festphase. Dies unterstreicht die Einsatzfähigkeit molekularer Kompartibilisierung als Werkzeug zur Erzeugung von makroskopischen Eigenschaften. Im Falle von makrozyklischen Polymerrückgraten, welche auf ähnliche Weise eine zufällige Verteilung von PS und iPP Ketten aufweisen,^[39] konnte gezeigt werden, dass xy-kompartibilisierte, zylindrische supramolekulare Strukturen in selektiven Lösungsmitteln entstehen (**Abbildung 4C**).

Polymere Tenside zeigen generell niedrigere kritische Konzentrationen zur Mizellenbildung (CMC) als analoge Kleinmolekülamphiphile, eine Eigenschaft, welche bei Molekularbürsten weiter ausgereizt werden kann. Die Verwendung von Seitenketten tragenden Architekturen erlaubt außerdem den Zugriff auf hochkomplexe Strukturen im Design von Tensiden. Amphiphile Kompartibilisierungen können bereits während der Synthese von Molekularbürsten eingebaut werden, entweder in z-Richtung für die Herstellung von Tensiden aus Blockcopolymeren oder in xy-Richtung um amphiphile Kern-Schale Architekturen zu erhalten.

Der Schlüssel um die Selbstassemblierung der Molekularbürsten zu verstehen ist die Symmetrie der Bürstenarchitektur. Diblockmolekularbürsten mit ähnlicher Länge der Seitenketten zeigten in der Festphase die Bildung von lamellaren Phasen,^[32c] wobei der Selbstassemblierungsprozess durch den Einbau von asymmetrischen Strukturen eingeschränkt bzw. behindert sein kann. Stark asymmetrische Diblockbürsten sind nicht in der Lage eine gleichmäßige Querschnittsfläche für die Lamellenbildung zu generieren, gleichzeitig verhindert das steife Rückgrat die Formierung von Strukturen mit gekrümmten Grenzflächen.^[32b] In Lösung kann jedoch der Zugriff auf die Symmetrie von Pfropfarchitekturen genutzt werden um die Krümmung der Grenzfläche einzustellen, was eine präzise Kontrolle über die daraus resultierende supramolekulare Struktur erlaubt. Rzayev und Mitarbeiter^[32d] stellten eine Reihe von amphiphilen Molekularbürsten her und untersuchten den Zusammenhang von Form und Morphologie auf die daraus resultierende Struktur. Durch die Verwendung von z-kompartibilisierten Bürsten, bestehend aus PLA und Polyethylenglykolmethylethermethacrylat

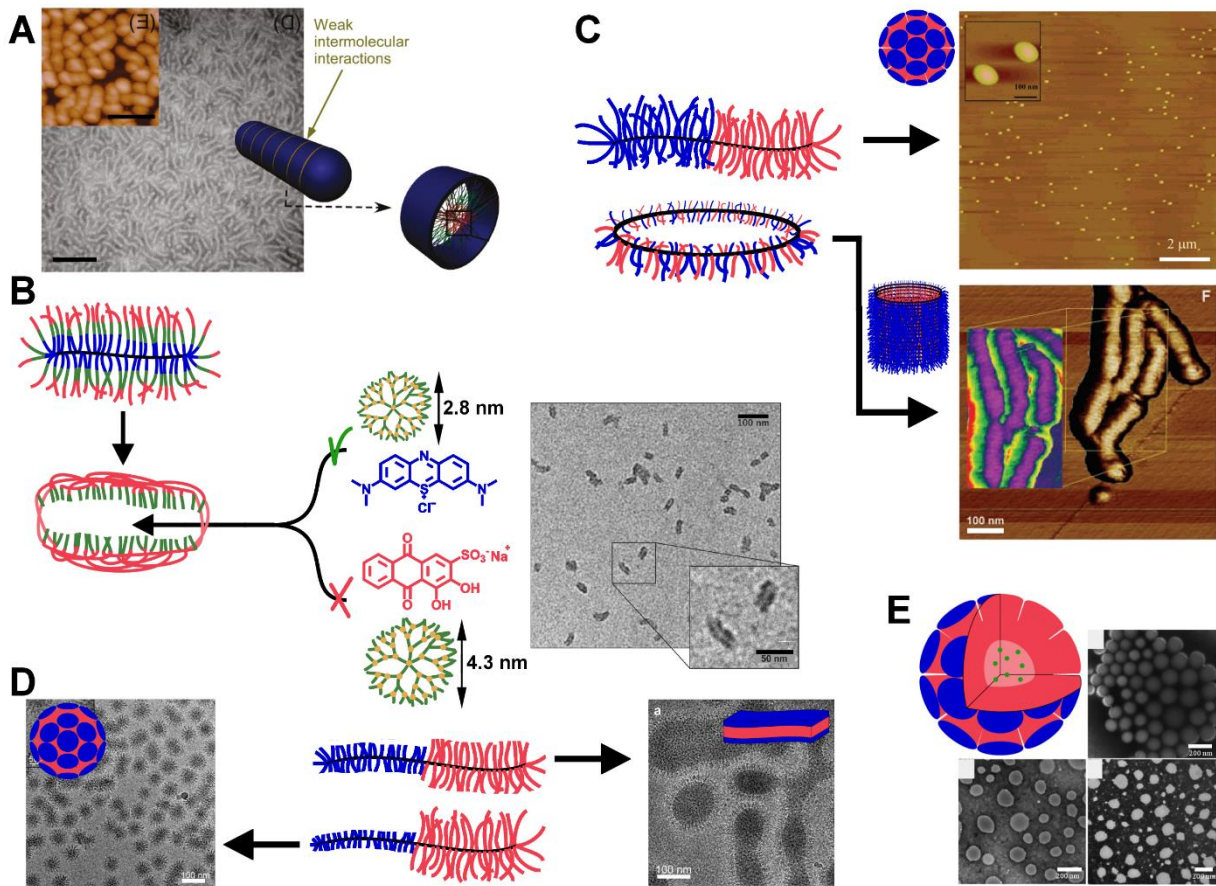


Abb. 4. (A) xy-kompatibilisierte Molekularbürsten zeigten eine Selbstassemblierung in zylindrische Strukturen (Maßstabsbalken = 200 nm). Angepasst mit der Erlaubnis von Li, et al.^[13] Copyright 2011 American Chemical Society. (B) Kompartibilisierte Molekularbürsten wurden verwendet um hohle Nanoröhrchen mit negativ geladener Innenfläche aufzubauen, welche in der Lage waren größen- und ladungsselektiv Gäste einzulagern (Maßstabsbalken = 100 nm in der Hauptabbildung und 50 nm im Zoom). Angepasst mit der Erlaubnis von Huang und Rzayev^[36] Copyright 2011 American Chemical Society. (C) Z-kompatibilisierte Molekularbürsten zeigten eine Selbstassemblierung in selektiven Lösungsmitteln zu Mizellaren Strukturen. Außerdem bildeten cyclische Molekularbürsten mit zufällig angebrachten Seitenketten zylindrische supramolekulare Strukturen wenn sie einem Lösungsmittel ausgesetzt sind, welches selektiv für eines der angebrachten Polymere war (Maßstabsbalken = 2 μm im oberen Bild und 100 nm für das untere Bild). Angepasst mit der Erlaubnis von Lanson, et al.^[28] Copyright 2007 American Chemical Society und von Schappacher und Defieux^[39] Copyright 2008 American Association for the Advancement of Science. (D) Das Anpassen der Symmetrie von amphiphilen Molekularbürsten, auch ‚Flaschenbürsten Tenside‘ genannt, ermöglichte die Herstellung einer Reihe von supramolekularen Architekturen (Maßstabsbalken = 100 nm). Angepasst mit der Erlaubnis von Fenyves, et al.^[32d] Copyright 2014 American Chemical Society. (E) Riesenmizellen aufgebaut aus blockartigen Bürsten für deren Anwendung in der Wirkstofffreisetzung durch vorheriges Einlagern von Wirkstoffen im Kern (Maßstabsbalken = 200 nm). Angepasst mit der Erlaubnis von Tran, et al.^[41] Copyright 2014 American Chemical Society.

variabler Länge (**Abbildung 4D**), konnten sie eine Auswahl an supramolekularen Strukturen erzeugen, u.a. sphärische und zylindrische Mizellen bis hin zu Bilayern. Diese mizellaren Aggregate zeigten verbesserte thermodynamische Stabilität in Relation zu entsprechenden Strukturen aus Diblockcopolymer Tensiden mit CMCs im Bereich von 1 nM.

Die Fähigkeit von Molekularbürsten supramolekulare Strukturen mit niedrigen CMCs zu bilden kann für deren Anwendung in der Wirkstofflieferung sehr nützlich sein.^[40] Z-kompatibilisierte amphiphile Molekularbürsten^[41] konnten durch ROMP aus einer Kombination von Cholesterol-funktionalisierten hydrophoben Blöcken und hydrophilen Polyethylenoxidblöcken hergestellt werden. Diese bildeten anschließend mizellare Strukturen, wobei im Kern der Mizelle zytotoxische Wirkstoffe eingelagert werden können. Solche Mizellen zeigten eine gute Aufnahme in die Zelle und eine drastische Verbesserung ihrer Zirkulationszeit in vivo (**Abbildung 4E**).

Molekularbürsten sind aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes außerdem vielversprechend für die Freisetzung von großen Therapiestoffen, z.B. Nukleosiden. Die Herausforderung RNA-basierte Wirkstoffe in Zellen einzubringen ist oftmals dadurch gelöst, dass diese mit positiv geladenen synthetischen Polymeren und Lipiden komplexiert werden,^[42] was jedoch zu einer gesteigerten Zytotoxizität führen kann. Schmidt und Mitarbeiter haben xy-kompatibilisierte Polymerbürsten hergestellt, bestehend aus Polylysin Kernen für die Bindung an siRNA und neutralen Polysarkosin Schalen um die positiven Ladungen abzuschirmen.^[43] Polymere konnten

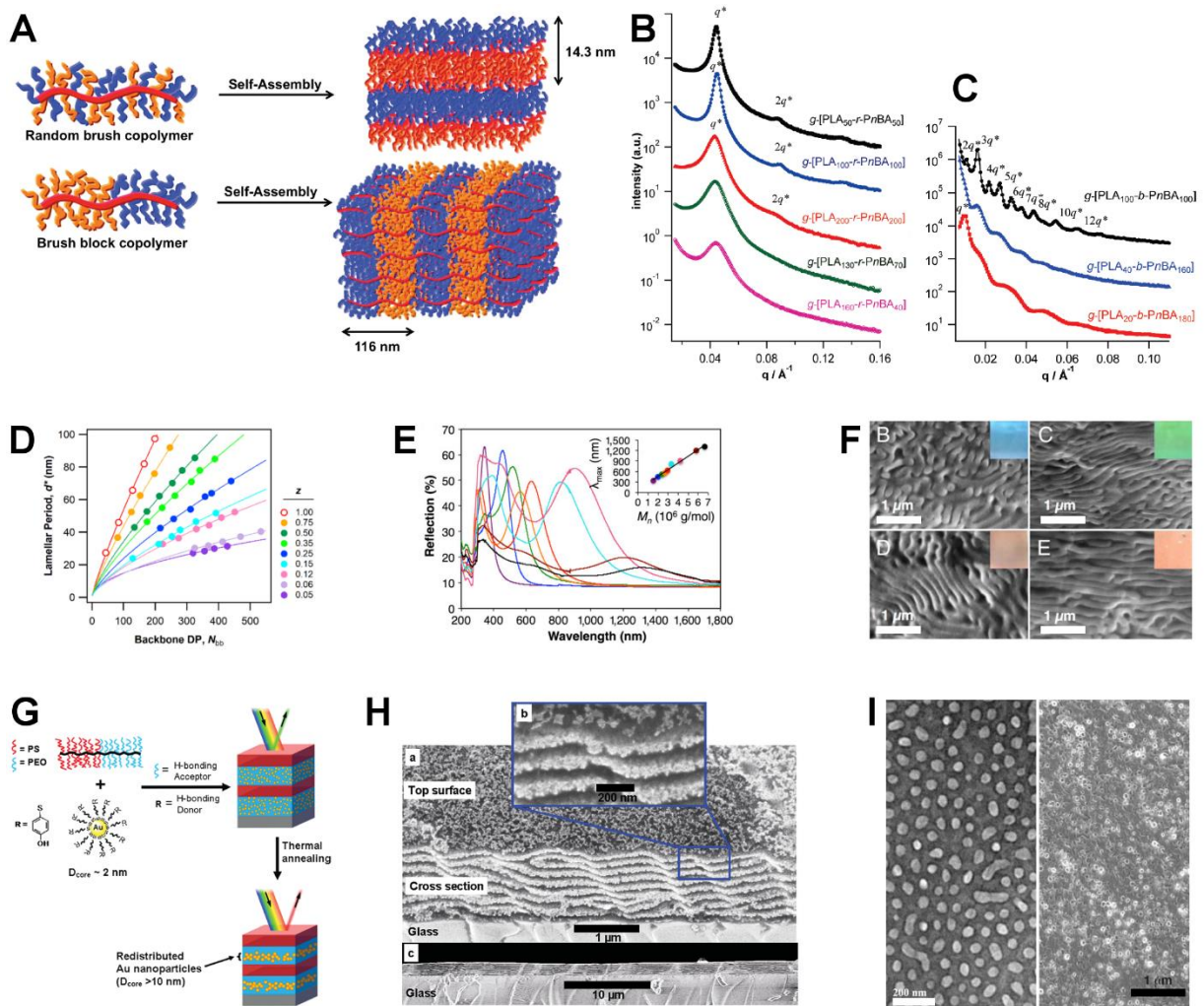


Abb. 5. (A) Durch das Segrieren der Seitenketten entlang der z-Achse bilden sich deutlich größere Lamellen (mit einem höheren Ordnungsgrad) als in zufälligen Konfigurationen, die durch SAXS für (B) zufällige Copolymerbürsten und deren (C) Blockanaloge gemessen wurden. A-C wurde mit Erlaubnis von Xia, et al.^[25] Copyright 2009 American Chemical Society abgebildet. (D) Die lamellare Periodizität steigt mit der Länge des Rückgrates, jedoch auch mit der Pfropfdichte der Struktur (gemessen an Blockbürsten gebildet in der Festphase). Abgebildet mit Erlaubnis von Lin, et al.^[52] Copyright 2017 American Chemical Society. (E) Die Reflektivität der Dünnschichten aus der Festphase hängt vom Molekulargewicht der kompartibilisierten Bürsten ab. Die Auftragung der Wellenlänge der maximalen Reflektivität gegen das Molekulargewicht folgt nahezu ideal einem Potenzgesetz (F) Neben dem Molekulargewicht und dem Pfropfen der Seitenketten wurden im experimentellen Aufbau zur Herstellung von Dünnschichten ebenfalls die Periodizität der lamellaren Strukturen bestimmt und damit die reflektierende Farbe des Materials (Größenmaßstabsbalken = 1 μm). E/F wurden mit Erlaubnis von Sveinbjörnsson, et al.^[20a] Copyright 2012 National Academy of Science abgebildet. Das Beladen der Goldnanopartikel in Blockcopolymerbürsten und das Heizen des Materials (G) verteilt die anorganischen Komponenten in eine dünne Schicht (H) wodurch diese Schicht optische Eigenschaften erhält (Maßstabsbalken = 1 μm für den oberen Teil in H und 10 μm für das untere Bild in H) G/H wurden mit der Erlaubnis von Song, et al.^[53] Copyright 2015 John Wiley & Sons abgebildet. (I) Konischförmige Blockbürsten formen Nanozylinder (TEM, links), außerdem können nanoporöse Materialien durch selektive Degradierung der Zylinderkerne erhalten werden (REM, rechts) (Maßstabsbalken = 200 nm für das linke Bild und 1 μm für das rechte Bild). Angepasst mit Erlaubnis von Bolton, et al.^[32c] Copyright 2011 American Chemical Society.

siRNA in die Zellen transportieren und anschließend in *in vitro* Experimenten ein Leukämie-Gen bei gleichzeitig geringer Zytotoxizität effektiv unschädlich machen.

3.2. In Dünnschichten und Bulkfilmen

Blockartige Molekularbürsten eignen sich hervorragend zum Aufbau von strukturierter Materie, da ihre Morphologie durch Kontrolle über Zusammensetzung und Architektur der Molekularbürsten eingestellt werden kann. Blockcopolymere mit inkompatiblen Blöcken zeigen eine Phasensegregation, wodurch sich Domänen bestimmter Größe abhängig von der Blocklänge bilden. Bei Domänengrößen > 100 nm kann dieser Ansatz jedoch durch Kettenverknäuelung behindert werden, da sich die Viskosität oberhalb eines kritischen Molekulargewichts in Bezug auf die Verknäuelung drastisch erhöht.^[44] Molekularbürsten hingegen zeigen keine Verknäuelung, da die

Ketten in Lösung separiert vorliegen, wodurch sie sich als Materialien für Nanostrukturierung mit großen Domänengrößen anbieten.^[20b, 20c, 45]

Ein Anwendungsgebiet ist die Herstellung von photonischen Kristallen, z.B. geordnete Kompositstrukturen mit hohen bzw. niedrigen Brechungsindices und einer Periodizität in der Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht.^[46] Obwohl photonische Kristalle durch lineare Blockcopolymeren mit sehr hohen Molekulargewichten hergestellt werden können, ist die Verknäuelung der Ketten der limitierende Faktor in Bezug auf die Domänengröße, wodurch bestimmte Wellenlängen nicht zugänglich sind, bspw. grünes Licht. Größere Wellenlängen können durch eine Quellung der Domänen erreicht werden, indem man andere Komponenten dem Polymer hinzufügt (z.B. Lösungsmittel,^[48] Nanopartikel^[49] oder Homopolymere^[50]). Hierbei wird die Komplexität des Reaktionsgemisches jedoch erhöht und kann zu Problem bei der Herstellung führen. Grubbs und Mitarbeiter erzielten durch die Verwendung von Blockcopolymerbürsten große Fortschritte bei der Fabrikation von photonischen Kristallen.^[20a, 20d, 51] Bürsten ähnlicher Zusammensetzung und Dimension jedoch unterschiedlicher Anordnung ihrer Seitenketten wiesen ein anderes Verhalten in der Phasenseparation auf,^[25] wodurch gezeigt werden konnte wie die Anordnung der einzelnen Kompartimente die erreichbaren Domänenabstände beeinflusst (**Abbildung 5A**). Wenn die Seitenketten zufällig an den Bürsten angebracht waren (d.h. keine ‚festgelegten‘ Kompartimente), war der Domänenabstand hergestellter Dünnschichten relativ klein (14 nm, bestimmt durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS)) und insgesamt abhängig von der Länge der Seitenketten (**Abbildung 5B**). Interessanterweise war der Domänenabstand unabhängig von der Länge des Rückgrates. Dies lässt den Schluss zu, dass bei den Bürsten eine Phasenseparation der Seitenketten erfolgt, wobei das Rückgrat an der Grenzfläche zwischen den beiden Polymeren und den zur anderen Seite segregierten Seitenketten (d.h. entlang der x-Achse) eingeschlossen ist. In umgekehrter Weise bilden sich große und wohlorganisierte Lamellen mit Abständen über 100 nm (durch SAXS bestimmt), wenn die Bürsten entlang der z-Achse kompartibilisiert sind (**Abbildung 5C**). Diese lamellaren Domänen wiesen Abmessungen auf, die von der Länge des Rückgrates abhängen und durch ihre ausreichende Größe sichtbares Licht reflektieren.

Im Vergleich zu ihren linearen Analoga, können Molekularbürsten durch ein geschicktes Wählen ihrer Bausteine auf einfache Weise für Selbstassemblierungsprozesse genutzt werden, wobei die Lamellenabstände durch einfaches Ändern der Bürstenpfropfdichte eingestellt werden können (jedoch bei gleichbleibender Größe des Rückgrates). Molekularbürsten mit vergleichbarer Länge des Rückgrates, jedoch unterschiedlichen Pfropfdichten, erzeugten in der Festphase lamellare Morphologien, wobei größere Domänen durch erhöhte Pfropfdichten der Bürsten erreicht werden konnten (**Abbildung 5D**).^[52] Ein Erhöhen des Polymerisationsgrades des Bürstenrückgrates führte zu einem Anstieg der Domänenabstände in den entsprechenden Dünnschichten, was bemerkenswerterweise einer nahezu linearen Abhängigkeit folgt. Dieser Zusammenhang von Molekulargewicht und Wellenlänge der maximalen Reflektivität zeigte eine ausreichende Genauigkeit um schließlich die optischen Eigenschaften der hergestellten Materialien vorauszusagen (**Abbildung 5E**).^[20a] Die Domänenabstände können ebenfalls durch Variieren der Bedingungen des Selbstassemblierungsprozesses eingestellt werden, z.B. durch Wechsel des Lösungsmittels und der Temperatur,^[20a] oder durch die Verwendung von Additiven (z.B. Goldnanopartikel) (**Abbildung 5G/H**).^[53] Ein solch kombinatorischer Ansatz für die Anpassung der optischen Eigenschaften von Polymerfilmen zeigt die Vielseitigkeit von Molekularbürsten in der Herstellung von photonischen Beschichtungen. Bedingt durch ihr einzigartiges Verhalten in der Phasenseparation eignen sich blockartige Bürsten auch zur Selbstassemblierung unter räumlich eingeschränkten Bedingungen (z.B. in Emulsionströpfchen^[54]) um (Nano)partikel mit innenliegenden Strukturen zu erzeugen, z.B. axial-aufgereichte Lamellen.^[55a]

Das Einführen eines dritten Blocks in die z-kompartibilisierte Molekularbürste kann zur Bildung von diffusen oder gemischten Grenzflächen führen. ABC Triblockbürsten, bestehend aus PLA, Polymethylmethacrylat (PMMA) und PS mit ähnlichen Block- und Seitenkettenlängen, zeigte ein analoges Verhalten zu Diblockcopolymeren mit vollständig segregierten PLA und gemischten PS/PMMA Phasen, trotz der fehlenden Kompatibilität der PS/PMMA Phase sowie der Mischbarkeit von PLA und PMMA.^[33] Auf ähnliche Weise untersuchten Grubbs und Mitarbeiter ABC Triblockbürsten bestehend aus Polymeren mit niedrigen Wechselwirkungsparametern (χ).^[15b] Im Gegensatz zu ihren linearen Analoga, die üblicherweise lamellare Morphologien mit zwei oder drei Domänen generieren, zeigte ihre Studie die Bildung von lamellaren Domänen mit einer einzigartigen Verbindung der Blockdomänen durch die Selbstassemblierung der Bürsten. Durch das Einstellen der Symmetrie der Diblockmolekularbürsten ergibt sich eine weitere Stellschraube zur direkten Selbstassemblierung in der Festphase, wodurch neben lamellaren auch zylindrische Morphologien zugänglich sind.^[32c] Die zylindrischen Domänen können anschließend herausgelöst werden um poröse Polymerfilme zu erhalten, wodurch sich ein zukünftiges Anwendungspotential in der Filtrationstechnik oder für Templatchemie ergibt. Unter dieser Prämisse verwendeten Rzayev und Mitarbeiter konischförmige [PLA]-b-[PS] Diblockbürsten und selektiv hydrolysierte bzw. strukturierte Polymerfilme um wohldefinierte nanoporöse Materialien herzustellen (**Abbildung 5I**). Die erreichbaren Porengrößen waren von der Architektur der Diblockcopolymeren abhängig. Die Porengröße der Filme aus strukturierten Diblockbürsten waren im Vergleich größer als jene von Filmen, bestehend aus gewöhnlichen linearen Diblockcopolymeren.

3.3. An der Grenzfläche

Die intramolekulare Segregation von chemischen Eigenschaften ist eine der Hauptmotivationen für die Verwendung von blockartigen Bürsten an Grenzflächen. Wie oben gezeigt, zeigen Diblockbürsten ein ähnliches Verhalten wie lineare Blockcopolymeren in Lösung, Dünnschichten und in der Festphase. Bedingt durch ihren partikelartigen Charakter können sie jedoch ebenfalls als

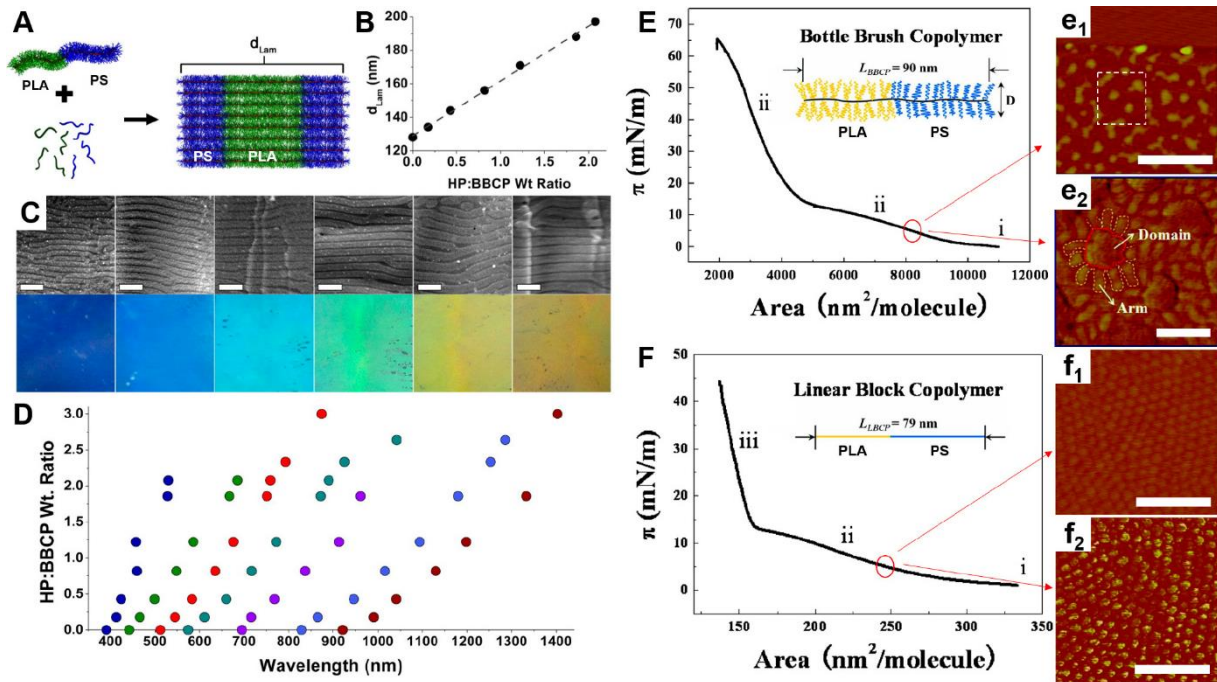


Abb. 6. (A) Das Mischen von PS und PLA Homopolymeren (HP) mit [PLA]-b-[PS] Blockcopolymerbürsten (BBCP) ermöglicht die Kontrolle über die Domänenabstände und den daraus resultierenden lamellaren Morphologien. (B) Durch Erhöhen des Gewichtsverhältnisses HP:BBCP können die Domänenabstände weiter vergrößert werden, wodurch verschiedene optisch aktive Polymeroberflächen mit (C) einstellbaren photonischen Bandlücken (D) – jede Farbe entspricht einer bestimmten BBCP – erzeugt wurden. A-D wurden mit Erlaubnis von Macfarlane, et al.^[20d] Copyright 2014 American Chemical Society abgebildet. (E) [PS]-b-[PLA] Diblockcopolymerbürsten und (F) PS-b-PLA lineare Blockcopolymer zeigen ein unterschiedliches Verhalten bei der Selbstassemblierung an der Wasser/Luft Grenzfläche. Bei niedrigen Drücken von 5 mN/m zeigten Langmuir Monolagen die Bildung von definierten Morphologien/Domänen [beachte AFM Höhenprofil (e₁) und Phasenbild (e₂)], wobei das lineare Gegenstück eine wohldefinierte Monolage bildete [beachte AFM Höhenprofil (f₁) und Phasenbild (f₂)] (Maßstabsbalken = 500 nm für e₁, f₁ und f₂ und 100 nm für e₂) E/F wurden mit der Erlaubnis von Lin, et al.^[56] Copyright 2009 American Chemical Society angepasst.

Kompatibilisierer in Polymerschmelzen und Polymermischungen eingesetzt werden. Grubbs und Mitarbeiter konnten zeigen, dass [PLA]-b-[PS] Bürsten zu lamellaren Strukturen separieren; interessanterweise erlauben solche Bürsten außerdem ein Quellen der Domänen mit Homopolymeren, wodurch die Domänenabstände und damit die optischen Eigenschaften des Polymerfilms eingestellt werden können (**Abbildung 6A-D**).^[20d] In diesem Falle verhindern die Bürsten ein makroskopisches Entmischen der Homopolymere und erhalten die Ordnung des phasenseparierten Filmes, indem sie die Grenzfläche zwischen den einzelnen Polymerdomänen stabilisieren. Des Weiteren verwendeten Lin und Mitarbeiter [PLA]-b-[PS] Bürsten in einem Langmuir-Blodgett Ansatz um deren Verhalten an der Luft/Wasser Grenzfläche zu untersuchen.^[56] Im Vergleich zu analogen linearen PS-b-PLA Blockcopolymeren benötigten die Diblockbürsten pro Molekül mehr Volumen, bedingt durch ihr höheres Molekulargewicht. Bereits bei geringen Drücken konnten in AFM-Messungen architekturabhängige Unterschiede in der Langmuir Monolage beobachtet werden. Außerdem enthüllten die Druck-Fläche Isothermen die einzigartige Selbstassemblierung an der Grenzfläche als eine Funktion des Oberflächendrucks, wobei dieses sehr stark vom bekannten Verhalten der Selbstassemblierung amphiphiler Blockcopolymer abweicht (**Abbildung 6E/F**). Erstaunlicherweise wurden bisher nur wenige Studien über Oberflächendruck induzierte Änderungen der Morphologien an Grenzflächen von amphiphilen blockartigen Bürsten durchgeführt. Wie in Abschnitt 3.1 jedoch gezeigt, wurden amphiphile Diblockbürsten bereits erfolgreich synthetisiert und sind damit verfügbar. Diblockbürsten wurden außerdem für Oberflächenbeschichtungen verwendet, indem diese auf Silicium-Wafer via spin coating aufgebracht wurden um Monolagen zu erzeugen. Diese zeichnen sich durch senkrecht stehende Molekularbürsten aus, welche die Oberfläche zu einem hochauflösenden Negativ-Fotolack macht.^[17a] In zukünftigen Anwendungen könnten die Fähigkeit von blockartigen Bürsten genutzt werden, nämlich dass diese eine sehr schnelle Phasenseparation zeigen bzw. ihre einzigartige Eigenschaft optisch aktive Oberflächenbeschichtungen zu erzeugen (wie in Abschnitt 3.2 erläutert). Solche Fortschritte könnten in der Zukunft Rolle-zu-Rolle Verfahren photonischer Beschichtungen ermöglichen. Im letzten Abschnitt werden mögliche Anwendungsgebiete von kompartibilisierten Molekularbürsten behandelt.

4. Ausblick und künftige Anwendungen

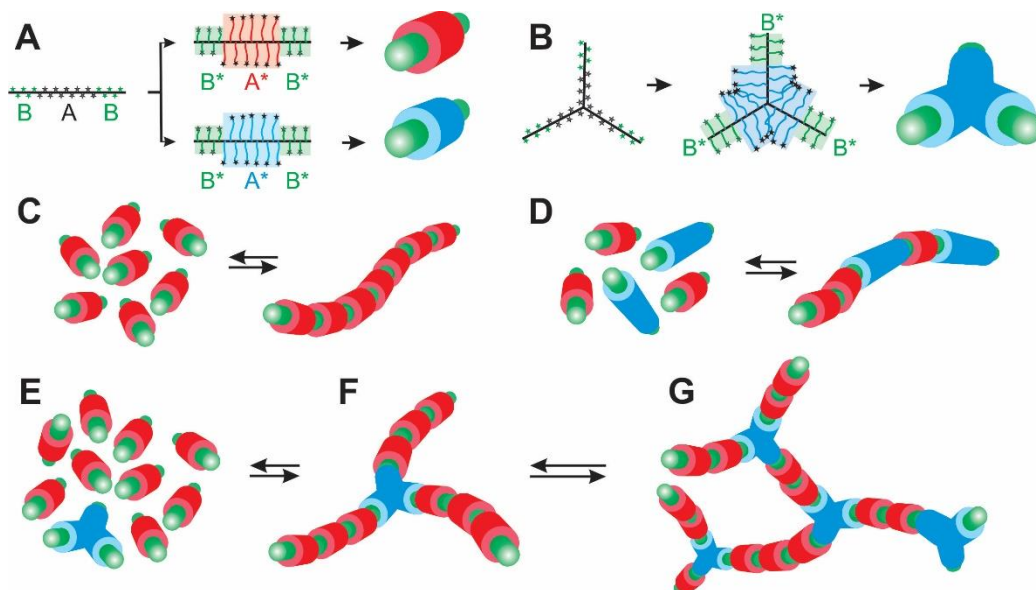


Abb. 7. Anwendungsbeispiele für kovalent-fixierte, stabile und formanisotrope Molekularbürstenbausteine zur Herstellung von selbstorganisierten und strukturierten Materialien in Lösung. Kompartibilisierte (A) lineare und (B) verzweigte Molekularbürsten erlauben möglicherweise eine gerichtete und reversible Selbstorganisation von weicher Materie in mehreren Dimensionen. Die Bausteine können mit der Vorgabe eines symmetrischen Aufbaus entweder (C) identisch in Zusammensetzung und Aspektverhältnis oder (D) verschieden im Aspektverhältnis und Zusammensetzung hergestellt werden. Bedingt durch die Natur und Stabilität von Molekularbürsten können die Bausteine so angepasst werden, dass sie die Selbstorganisation in (F) zwei oder (G) drei Dimensionen ermöglichen.

Die großen Weiterentwicklungen in polymeren und kolloidalen Selbstassemblierungsprozessen aufgrund der Fortschritte in der synthetischen Polymerchemie kündigen Molekularbürsten eine vielversprechende Zukunft an. Die Herstellung von kompartibilisierten Molekularbürsten, obwohl sie synthetisch noch sehr anspruchsvoll sind, ist keine festgefahrene Thematik mehr in Bezug auf die Realisierung von Bausteinen für die Selbstassemblierung auf der Nanoskala. Bisher konnte die Kompartibilisierung in Dünnschichten und Festphasenfilmen bereits als sehr wertvoll bewertet werden, da eine schnelle Phasenseparation erfolgt und ein Einstellen der optischen sowie der Oberflächeneigenschaften möglich ist. Jedoch ist ihr Verhalten in Lösung bisher nur wenig verstanden, wodurch sich interessante Möglichkeiten für weitere Studien eröffnen. Solche Bestrebungen werden zweifelsfrei von den faszinierenden hierarchischen Strukturen via Selbstassemblierung von Multikompartimentmizellen des letzten Jahrzehnts inspiriert.^[3] Die Verwendung von Molekularbürsten um Partikel-Partikel Verbindungen zu realisieren lieferte erste erfolgreiche Beispiele, indem die Verbindung der beiden Enden via DNA-Hybridisierung^[57] oder hydrophober Wechselwirkungen^[58] gesteuert wurde. Im Gegensatz zu Diblockbürsten als Tenside (d.h. Amphiphile mit hohen Molekulargewichten) könnten Partikel-Partikel (bzw. Bürste-Bürste) Wechselwirkungen in ein, zwei oder drei Raumrichtungen aufgebaut werden, abhängig von der Bürstenarchitektur (**Abbildung 7**) – ein Umstand der hauptsächlich auf den größtenteils kovalenten Bindungscharakter bei Molekularbürsten zurückzuführen ist. Die stabile Architektur von Molekularbürsten könnte ein entscheidender Vorteil im Vergleich zu anderen selbstorganisierten Strukturen (z.B. Multikompartiment-Mizellen oder Mizellen mit kristallinen Strukturen) sein, da diese gegenüber Änderungen der Umgebungsbedingungen deutlich weniger anfällig sind. Es wurde vor Kurzem veröffentlicht, dass organische Nanoröhrchen, hergestellt in einem Templatansatz mithilfe von Molekularbürsten, eine pH-abhängige Partikel-Partikel Assoziierung in Wasser zeigen.^[60] Losgelöst von Ansätzen mit Lösungsmitteln sagen wir voraus, dass sich viele Überstrukturen basierend auf Mizellen, die im letzten Jahrzehnt beobachtet wurden, in wässrige Systeme übersetzen lassen um ihr volles Potential auszuschöpfen.

Ähnliche Vorbilder sind Januspartikel, insbesondere polymere Janusnanopartikel,^[61] da die zielstrebige Kompartibilisierung von Molekularbürsten zum Design von Janusartigen Polymernanopartikeln verschiedenster Zusammensetzung benutzt werden könnte (**Abbildung 8A**). In den letzten Jahren wurden Januspartikel häufig als Schlüsselkomponente in vielen faszinierenden Studien verwendet.^[62] Januskugeln, -zylinder und -plättchen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung zeigten ein Form- und Aspektverhältnis abhängiges Grenzflächenverhalten an der Flüssig-Flüssig Grenzschicht (**Abbildung 8B**).^[63] Darüber hinaus wurden sie für die Dispergierung von Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet (**Abbildung 8C**)^[64] und der Verarbeitung von nicht mischbaren Polymerblends (**Abbildung 8D**).^[65] Eine erst kürzlich veröffentlichte Studie von Matyjaszewski und Mitarbeitern behandelte die in situ Bildung von Janusartigen molekularen Copolymerbürsten um Wasser-in-Öl Emulsionen zu stabilisieren (**Abbildung 8E**).^[66] Yang und Mitarbeiter haben erst kürzlich die Synthese von asymmetrischen Janusnanostäbchen aus Molekularbürsten geschildert, welche sich in vertikaler Ausrichtung zur Emulsionsgrenzfläche orientieren.^[67] Diese spannende Verwendung von Januspartikeln in Kombination mit präziser Kontrolle über die molekulare Architektur und Zusammensetzung zeigt wiederum die Anwendungspotentiale von

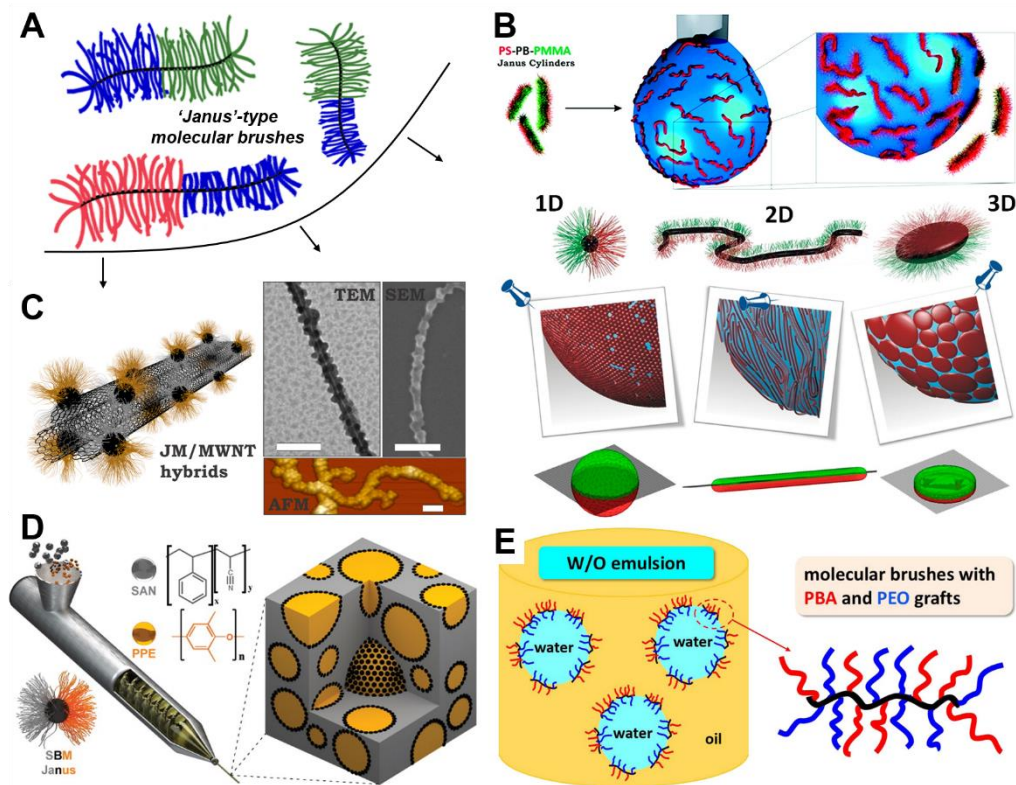


Abb. 8. (A) Anwendungsbeispiele für blockartige Molekularbürsten. Abhängig von der Zusammensetzung und des Blocklängenverhältnisses stellen Janus Bürstennanopartikel Analoga zu von Blockcopolymer abgeleiteten Januspartikeln dar. Solche Materialien finden Anwendung in (B-D) Ober- oder Grenzflächenstabilisierungsgenzien in Emulsionen oder Dispersionen. B wurde mit Erlaubnis von Ruhland, et al. ^[63] Copyright 2011/2013 American Chemical Society abgebildet. C wurde mit Erlaubnis von Gröschel, et al. ^[64] Copyright 2013 John Wiley & Sons abgebildet. (D) Ähnliche Januspartikel wurden in der Verarbeitung von Polymerblends verwendet. Abgebildet mit Erlaubnis von Bahrami und Löblich, et al. ^[65b] Copyright 2014 American Chemical Society. (E) Statistische Copolymerbürsten können in situ einen Janus Charakter erhalten, welcher dann für die Stabilisierung von Wasser-Öl Emulsionen benutzt werden kann. Abgebildet mit Erlaubnis von Xie, et al. ^[66] Copyright 2017 American Chemical Society.

Molekularbürsten an Grenzflächen. Andere Beispiele für die Verwendung von Additiven basierend auf Molekularbürsten sind Pickering Emulsionen,^[68] Polymerverarbeitung^[65] und Oberflächenbeschichtungen.^[69]

Eine Kompartibilisierung in der xy-Richtung wurde mithilfe von Molekularbürsten als Kern-Schale und Kern-Schale-Korona Partikel realisiert, welche für die Templatisierung von organischen und anorganischen Materialien verwendet werden konnten.^[30,70] Dies bedeutet eine Anwendbarkeit über weiche Materialien hinaus. Die Ausnutzung der Kompartibilisierung in z-Richtung ist immer noch in einem frühen Stadium, wodurch in Zukunft multiple und sequentielle Kompartibilisierungen erreichbar sind. Ein Anwendungsbeispiel ist das Design von Kaskadenreaktionen. Perrier und Mitarbeiter haben die Vielseitigkeit des ‚RAFT shuttle‘ Ansatzes^[71] ausgenutzt um Molekularbürsten mit multiplen Kompartimenten zu erzeugen, welche wiederum aus gefropften Multiblockpolymeren bestehen.^[72] Matson hat konische Bürsten (konischförmig entlang der z-Achse) durch sequentielle Zugabe von Makromonomeren mit abnehmendem Molekulargewicht hergestellt.^[73] Dies hebt die Komplexität von kompartibilisierten Strukturen hervor, die sich durch die Verwendung von Sequenzkontrolle noch erhöhen kann.

Die zentrale Herausforderung zeitgenössischer Polymerchemie ist die Verwirklichung der totalen Kontrolle über den präzisen Aufbau von synthetischen Materialien um schließlich die Perfektion und Homogenität von Makromolekülen in der Natur zu erreichen. Vorbilder in der Natur sind Proteine, die sich durch mehrere ‚Stufen‘ präziser Selbstassemblierung auszeichnen. Die Komplexität der Proteinstruktur, welcher deren Aufgaben, Selbstassemblierung, Substanzerkennungsfähigkeit und katalytische Funktion bestimmt, wird durch die präzise Kontrolle über die Monomersequenz und anderer Parameter während ihrer Bildung erzeugt. Viele Polymerchemiker bemühen sich unter höchstem synthetischem Aufwand diesen Grad an Kontrolle zu erreichen und werden sicher erfolgreich sein. Der Einbezug von Sequenzkontrolle in den Aufbau von Molekularbürsten^[74] konnte bereits beeindruckende Ergebnisse im Bereich der Pfropfdichte erzielen, was eine weitere aufkommende Strategie zur Realisierung von wahrhaftig maßgeschneiderten Architekturen auf der Nanoskala darstellt.



Théophile Pelras (links) hat seinen Abschluss an der Université de Haute-Alsace in Mühlhausen, Frankreich, erworben. Er studierte Chemie mit dem Hauptaugenmerk auf Polymerwissenschaften und spezialisierte sich im Bereich der Photopolymere und Photochemie. Danach arbeitete er als wissenschaftlicher Mitarbeiter für ein Jahr am Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig an Photopolymeren und Hydrogelen. Im Jahr 2016 begann Theophile seine Doktorarbeit in der Polymer Nanostructures Gruppe, wobei er sich nun mit Polymerbürsten basierter Selbstassemblierung beschäftigt.

Clare S. Mahon (Mitte) hat ihr Studium und ihre Doktorarbeit an der Newcastle University, Vereinigtes Königreich, abgeschlossen. Im Jahr 2014 wechselte sie an die University of Leeds, Vereinigtes Königreich, um ein EPSRC Stipendium anzunehmen. Im Jahr 2017 zog es sie an die University of Sydney als eine Marie Skłodowska-Curie Stipendiatin, um an polymerbasierten Diagnosewerkzeugen für Krankheitserreger in Wasser zu arbeiten.

Markus Müllner (rechts) hat an der Universität Bayreuth Polymer- und Kolloidchemie studiert und seine Promotion im Jahr 2012 ebenda abgeschlossen. Anschließend verbrachte er mithilfe eines McKenzie Postdoctoral Stipendiums ein paar Jahre an der University of Melbourne, Australien, bevor er im Jahr 2015 als Dozent an die University of Sydney, Australien, wechselte. Sein Forschungsteam arbeitet hauptsächlich an Molekularbürsten, Polymerarchitekturen und an Anwendungen für Energie, Sensorik und Nanomedizin.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich herzlich bei Dr Thomas Gegenhuber für die Textübersetzung ins Deutsche. T.P. dankt dem Nano Institute der University of Sydney (Sydney Nano) für ein Postgraduate Top-Up Stipendium. C.S.M. ist dankbar für ein Marie Skłodowska-Curie Global Fellowship (GLYCOSENSE). M.M. dankt der Faculty of Science (University of Sydney), der Selby Research Foundation und dem Australischen Research Council für ein Discovery Early Career Researcher Award (DE180100007).

Keywords: Molekularpolymerbürsten • Janus • Polymer Nanopartikel • Selbstassemblierung • kontrollierte Polymerisation

Literaturverzeichnis

- [1] J.-F. Lutz, J.-M. Lehn, E. W. Meijer, K. Matyjaszewski, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16024.
- [2] (a) A. H. Gröschel, F. H. Schacher, H. Schmalz, O. V. Borisov, E. B. Zhulina, A. Walther, A. H. E. Müller, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 710; (b) D. J. Lunn, J. R. Finnegan, I. Manners, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3663-3673; (c) A. H. Groschel, A. Walther, T. I. Lobling, F. H. Schacher, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Nature* **2013**, *503*, 247-251; (d) H. Qiu, Z. M. Hudson, M. A. Winnik, I. Manners, *Science* **2015**, *347*, 1329-1332.
- [3] (a) A. H. Gröschel, A. H. E. Müller, *Nanoscale* **2015**, *7*, 11841-11876; (b) J. Du, R. K. O'Reilly, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2402-2416.
- [4] (a) A. Hanisch, A. H. Gröschel, M. Förtsch, M. Drechsler, H. Jinnai, T. M. Ruhland, F. H. Schacher, A. H. E. Müller, *ACS Nano* **2013**, *7*, 4030-4041; (b) Z. Li, E. Kesselman, Y. Talmon, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Science* **2004**, *306*, 98-101.
- [5] M. Zhang, A. H. E. Müller, *J. Poly. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43*, 3461-3481.
- [6] S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 759-785.
- [7] (a) R. Verduzco, X. Li, S. L. Pesek, G. E. Stein, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2405-2420; (b) J. Yuan, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, Amsterdam, **2012**, pp. 199-264; (c) J. Rzyayev, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1146-1149.
- [8] (a) Y. Tsukahara, J. Inoue, Y. Ohta, S. Kohjiya, *Polymer* **1994**, *35*, 5785-5789; (b) Y. Tsukahara, *Kobunshi* **1997**, *46*, 738-740.
- [9] (a) Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Okamoto, *Makromol. Chem.-Rapid* **1992**, *13*, 409-413; (b) S. Namba, Y. Tsukahara, K. Kaeriyama, K. Okamoto, M. Takahashi, *Polymer* **2000**, *41*, 5165-5171.
- [10] Y. Tsukahara, Y. Ohta, K. Senoo, *Polymer* **1995**, *36*, 3413-3416.
- [11] K. Ishizu, J. Satoh, A. Sogabe, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 472-479.
- [12] H. G. Börner, K. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4375-4383.
- [13] (a) Z. Li, J. Ma, N. S. Lee, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1228-1231; (b) C. M. Bates, A. B. Chang, N. Momčilović, S. C. Jones, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4967-4973; (c) H. Unsal, S. Onbulak, F. Calik, M. Er-Rafik, M. Schmutz, A. Sanyal, J. Rzyayev, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1342-1352.
- [14] (a) H.-i. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 24-44; (b) C. Feng, Y. Li, D. Yang, J. Hu, X. Zhang, X. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1282-1295.
- [15] (a) L. Su, G. S. Heo, Y.-N. Lin, M. Dong, S. Zhang, Y. Chen, G. Sun, K. L. Wooley, *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2966-2970; (b) A. B. Chang, C. M. Bates, B. Lee, C. M. Garland, S. C. Jones, R. K. W. Spencer, M. W. Matsen, R. H. Grubbs, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114*, 6462-6467.
- [16] Z. Li, J. Ma, C. Cheng, K. Zhang, K. L. Wooley, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1182-1184.

- [17] (a) G. Sun, S. Cho, C. Clark, S. V. Verkhovurov, M. J. Eller, A. Li, A. Pavia-Jiménez, E. A. Schweikert, J. W. Thackeray, P. Trefonas, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4203-4206; (b) S. Cho, F. Yang, G. Sun, M. J. Eller, C. Clark, E. A. Schweikert, J. W. Thackeray, P. Trefonas, K. L. Wooley, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 437-441.
- [18] A. Li, Z. Li, S. Zhang, G. Sun, D. M. Policarpio, K. L. Wooley, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 241-245.
- [19] G. Sun, S. Cho, F. Yang, X. He, A. Pavia-Sanders, C. Clark, J. E. Raymond, S. V. Verkhovurov, E. A. Schweikert, J. W. Thackeray, P. Trefonas, K. L. Wooley, *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 193-199.
- [20] (a) B. R. Sveinbjörnsson, R. A. Weitekamp, G. M. Miyake, Y. Xia, H. A. Atwater, R. H. Grubbs, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 14332-14336; (b) W. Gu, J. Huh, S. W. Hong, B. R. Sveinbjörnsson, C. Park, R. H. Grubbs, T. P. Russell, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2551-2558; (c) S. W. Hong, W. Gu, J. Huh, B. R. Sveinbjörnsson, G. Jeong, R. H. Grubbs, T. P. Russell, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9684-9692; (d) R. J. Macfarlane, B. Kim, B. Lee, R. A. Weitekamp, C. M. Bates, S. F. Lee, A. B. Chang, K. T. Delaney, G. H. Fredrickson, H. A. Atwater, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17374-17377.
- [21] M. B. Runge, S. Dutta, N. B. Bowden, *Macromolecules* **2006**, *39*, 498-508.
- [22] J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- [23] D.-P. Song, C. Li, N. S. Colella, W. Xie, S. Li, X. Lu, S. Gido, J.-H. Lee, J. J. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12510-12513.
- [24] D.-P. Song, Y. Lin, Y. Gai, N. S. Colella, C. Li, X.-H. Liu, S. Gido, J. J. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3771-3774.
- [25] Y. Xia, B. D. Olsen, J. A. Kornfield, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18525-18532.
- [26] S. J. Dalsin, T. G. Rions-Maehren, M. D. Beam, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, M. W. Matsen, *ACS Nano* **2015**, *9*, 12233-12245.
- [27] D. Lanson, F. Ariura, M. Schappacher, R. Borsali, A. Deffieux, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3942-3950.
- [28] D. Lanson, M. Schappacher, R. Borsali, A. Deffieux, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5559-5565.
- [29] F. Ariura, M. Schappacher, R. Borsali, A. Deffieux, *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 402-408.
- [30] M. Müllner, A. H. E. Müller, *Polymer* **2016**, *98*, 389-401.
- [31] (a) M. B. Runge, N. B. Bowden, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10551-10560; (b) M. Byun, N. B. Bowden, Z. Lin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3111-3117; (c) M. B. Runge, J. Yoo, N. B. Bowden, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1392-1398.
- [32] (a) K. Huang, J. Rzyayev, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6880-6885; (b) J. Rzyayev, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2135-2141; (c) J. Bolton, T. S. Bailey, J. Rzyayev, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 998-1001. (d) R. Fenyves, M. Schmutz, I. J. Horner, F. V. Bright, J. Rzyayev, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7762-7770.
- [33] J. Bolton, J. Rzyayev, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2864-2874.
- [34] Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1546-1552.
- [35] (a) Z. Zheng, A. Daniel, W. Yu, B. Weber, J. Ling, A. H. E. Müller, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4585-4594; (b) M. A. Sowers, J. R. McCombs, Y. Wang, J. T. Paletta, S. W. Morton, E. C. Dreaden, M. D. Boska, M. F. Ottaviani, P. T. Hammond, A. Rajca, J. A. Johnson, *Nat. Commun.* **2014**, *5*; (c) M. F. Fouz, K. Mukumoto, S. Averick, O. Molinar, B. M. McCartney, K. Matyjaszewski, B. A. Armitage, S. R. Das, *ACS Central Sci.* **2015**, *1*, 431-438.
- [36] K. Huang, J. Rzyayev, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16726-16729.
- [37] K. Huang, D. P. Canterbury, J. Rzyayev, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6632-6638.
- [38] K. Huang, A. Jacobs, J. Rzyayev, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 2327-2334.
- [39] M. Schappacher, A. Deffieux, *Science* **2008**, *319*, 1512-1515.
- [40] M. Müllner, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 2209-2222.
- [41] T.-H. Tran, C. T. Nguyen, L. Gonzalez-Fajardo, D. Hargrove, D. Song, P. Deshmukh, L. Mahajan, D. Ndaya, L. Lai, R. M. Kasi, X. Lu, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 4363-4375.
- [42] F. Geinguenaud, E. Guenin, Y. Lalatonne, L. Motte, *ACS Chem. Biol.* **2016**, *11*, 1180-1191.
- [43] C. Hörtz, A. Birke, L. Kaps, S. Decker, E. Wächtersbach, K. Fischer, D. Schuppan, M. Barz, M. Schmidt, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2074-2086.
- [44] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polym. Phys.*, Oxford University Press, **2003**.
- [45] A. Noro, Y. Tomita, Y. Matsushita, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8971-8979.
- [46] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd Ed. ed., Princeton University Press, Princeton, NJ, **2008**.
- [47] (a) J. Yoon, R. T. Mathers, G. W. Coates, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1913-1919; (b) P. D. Hustad, G. R. Marchand, E. I. Garcia-Meitin, P. L. Roberts, J. D. Weinhold, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3788-3794.
- [48] Y. Kang, J. J. Walsh, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 957.
- [49] C. Kang, E. Kim, H. Baek, K. Hwang, D. Kwak, Y. Kang, E. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7538-7539.
- [50] A. Urbas, Y. Fink, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4748-4750.
- [51] (a) G. M. Miyake, V. A. Piunova, R. A. Weitekamp, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11246-11248; (b) G. M. Miyake, R. A. Weitekamp, V. A. Piunova, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14249-14254.
- [52] T.-P. Lin, A. B. Chang, S.-X. Luo, H.-Y. Chen, B. Lee, R. H. Grubbs, *ACS Nano* **2017**, *11*, 11632-11641.
- [53] D.-P. Song, C. Li, N. S. Colella, X. Lu, J.-H. Lee, J. J. Watkins, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1169-1175.
- [54] M. P. Kim, G.-R. Yi, *Front. Mater.* **2015**, *2*, 45.
- [55] A. Steinhilber, T. Pelras, R. Chakroun, A. H. Gröschel, M. Müllner, *Macromol. Rapid Commun.* **2018** submitted for publication.
- [56] L. Zhao, M. Byun, J. Rzyayev, Z. Lin, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9027-9033.
- [57] X. Lu, E. Watts, F. Jia, X. Tan, K. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10214-10217.
- [58] Y. Yamauchi, K. Yamada, N. N. Horimoto, Y. Ishida, *Polymer* **2017**, *120*, 68-72.
- [59] D. Zehm, A. Laschewsky, M. Gradzielski, S. Prévost, H. Liang, J. P. Rabe, R. Schweins, J. Gummel, *Langmuir* **2010**, *26*, 3145-3155.
- [60] S. Onbulak, J. Rzyayev, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3868-3874.
- [61] A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663-668.
- [62] A. Walther, A. H. E. Müller, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194-5261.
- [63] (a) T. M. Ruhland, A. H. Gröschel, A. Walther, A. H. E. Müller, *Langmuir* **2011**, *27*, 9807-9814; (b) T. M. Ruhland, A. H. Gröschel, N. Ballard, T. S. Skelton, A. Walther, A. H. E. Müller, S. A. F. Bon, *Langmuir* **2013**, *29*, 1388-1394.
- [64] A. H. Gröschel, T. I. Löbbling, P. D. Petrov, M. Müllner, C. Kuttner, F. Wieberger, A. H. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3602-3606.
- [65] (a) A. Walther, K. Matussek, A. H. E. Müller, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1167-1178; (b) R. Bahrami, T. I. Löbbling, A. H. Gröschel, H. Schmalz, A. H. E. Müller, V. Altstädt, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10048-10056.
- [66] G. Xie, P. Kryszewski, R. D. Tilton, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2017**, *50*, 2942-2950.
- [67] F. Jia, F. Liang, Z. Yang, *Langmuir* **2017**, DOI: acs.langmuir.7b04074.
- [68] C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *Colloids Surf. A* **2013**, *439*, 35-42.
- [69] S. L. Pesek, Y.-H. Lin, H. Z. Mah, W. Kasper, B. Chen, B. J. Rohde, M. L. Robertson, G. E. Stein, R. Verduzco, *Polymer* **2016**, *98*, 495-504.
- [70] (a) J. Yuan, A. H. E. Müller, *Polymer* **2010**, *51*, 4015-4036, (b) M. Müllner, J. Yuan, S. Weiss, A. Walther, M. Förtsch, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16587-16592, (c) M. Morits, V. Hynninen, Nonappa, O. Ikkala, A. H. Gröschel, M. Müllner, *Polym. Chem.* **2018**, DOI: 10.1039/c7py01814b, (d) M. Müllner, T. Lunkenbein, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1802-1810, (e) M. Müllner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A. H. Gröschel, N. Miyajima, M. Förtsch, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6981-6988.
- [71] Z. Zheng, J. Ling, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 234-241.
- [72] A. Kerr, M. Hartlieb, J. Sanchis, T. Smith, S. Perrier, *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 11901-11904.
- [73] S. C. Radzinski, J. C. Foster, S. J. Scannelli, J. R. Weaver, K. J. Arrington, J. B. Matson, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 1175-1179.
- [74] T.-P. Lin, A. B. Chang, H.-Y. Chen, A. L. Liberman-Martin, C. M. Bates, M. J. Voegtli, C. A. Bauer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3896-3903.

MINIREVIEW

Haarige Kompartimente. Die gezielte Kompartibilisierung von molekularen Polymerbürsten eröffnet ein immenses Potential um maßgeschneiderte Nanomaterialien für Anwendungsbereiche der Nanofabrikation, Optik und spezialisierten Funktionsmaterialien herzustellen.



*Théophile Pelras, Clare S. Mahon,
Markus Müllner**

Page No. – Page No.

**Synthese und Anwendung von
kompartibilisierten molekularen
Polymerbürsten**
